UEBER DIE

SPECIFISCHE WÄRME EINIGER FESTER ORGANISCHER VERBINDUNGEN.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

FRIEDRICH-ALEXANDER-UNIVERSITÄT ZU ERLANGEN

VORGELEGT

VON

H. HESS.

MIT EINER TAFEL.

LEIPZIG,
JOHANN AMBROSIUS BARTH.
1888.

Alle Rechte vorbehalten.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Es gibt in der physikalischen Chemie eine Anzahl von „Gesetzen", die man, als sie bekannt wurden, als allgemein gültig ansah, die sich aber bei näherer Untersuchung nur als theilweise oder angenähert gültig erwiesen und die sich daher zum Theil recht bedeutende Einschränkungen gefallen lassen mussten. So erging es dem von H. Kopp[1]) aufgestellten Satze: „Das Molecularvolumen einer Verbindung ist gleich der Summa der Atomvolumina ihrer Bestandtheile"; so haben die von E. Mitscherlich[2]) aus der Isomorphie gezogenen Schlüsse mit der Zeit verschiedene Modificationen erfahren. In besonders hohem Grade gilt dies auch von dem von Dulong und Petit[3]) im Jahre 1819 aufgestellten Satze von der Gleichheit der Atomwärmen der Elemente, dem wir eine wesentliche Förderung unserer Kenntniss der kleinsten Theile der Materie verdanken. Aus Regnault's[4]) ausgezeichneten Untersuchungen ergaben sich gewisse Anomalien, durch welche die Allgemeinheit jenes Gesetzes eine grosse Einbusse erlitt, und noch mehr zeigte sich, dass dasselbe nur als eine Annäherung zu betrachten sei, als von verschiedenen Gelehrten die Veränderlichkeit der specifischen Wärme der Elemente mit der Temperatur nachgewiesen wurde. Für die von Dulong und Petit[5]), Pouillet[6]), Bède[7]), Byström[8]) und anderen untersuchten Metalle ergaben sich

1) K. Kopp, Lieb. Ann. **96.** p. 1. 1855.
2) E. Mitscherlich, Abhandl. d. Berl. Acad. 1819.
3) Dulong u. Petit, Ann. de chim. et de phys. (2.) **6.** p. 395. 1819.
4) Regnault, Ann. de chim. et de phys. **73.** p. 10. 1840.
5) Dulong u. Petit, Ann. de chim. et de phys. (2.) **7.** p. 118. 1819.
6) Pouillet. Compt. rend. **3.** p. 782. 1836.
7) Bède, Mém. couronnés de l'Acad. de Bruxelles. **27.** 1855.
8) Byström, Fortschritte der Physik für 1860.

nur kleine Aenderungen. Dagegen wurden für andere Körper, besonders für die Elemente Bor, Silicium, Kohlenstoff, von H. F. Weber[1]) sehr bedeutende Zunahmen der specifischen Wärme mit der Temperatur constatirt. Für die bei gewöhnlicher Temperatur gasförmigen Elemente zeigt zwar nach den Versuchen von Regnault[2]) und Hrn. E. Wiedemann[3]) die specifische Wärme keine Aenderung mit der Temperatur, doch kann man im allgemeinen sagen, dass diese Grösse für die Elemente eine Function der Temperatur ist, dass es für jeden Grundstoff nur eine Temperatur gibt, für welche das Product aus specifischer Wärme und Atomgewicht, die Atomwärme, einen bestimmten Werth hat, dass also jeder nur bei einer Temperatur dem Dulong-Petit'schen Satze genügen kann. Die Temperaturen, für welche dieses der Fall ist, liegen für einzelne Elemente ziemlich nahe beisammen, sodass, wie Pionchon[4]) meint, die die Atomwärmen als Function der Temperatur darstellenden Curven einen Büschel bilden. Diese Curven schneiden sich mit Ausnahme derer für einige Elemente innerhalb des Temperaturintervalles 20—50°, sodass innerhalb dieser Grenzen das Dulong-Petit'sche Gesetz angenähert gültig ist.

Ebenso wie man für die Elemente die specifische Wärme als Function der Temperatur bestimmen muss, hat dies auch für die Verbindungen zu geschehen, wenn man beurtheilen will, ob und wie weit die aus den chemischen Eigenschaften gewonnenen Resultate mit anderen physikalischen und chemischen Eigenschaften derselben in Beziehung stehen.

Schon die von verschiedenen Physikern für verschiedene Temperaturen gefundenen Werthe der specifischen Wärme einzelner Verbindungen zeigen Differenzen, die weit über die Beobachtungsfehler gehen und lassen erkennen, dass auch für diese Körper die specifische Wärme nicht constant, sondern eine Function der Temperatur ist. Man findet z. B. in Landolt und Börnstein's Tabellen:

1) H. F. Weber, Pogg. Ann. **147.** p. 362. 1872.
2) Regnault, Mém. de l'acad. des sciences. **26.** p. 311. 1862.
3) E. Wiedemann, Pogg. Ann. **157.** p. 1. 1876.
4) Pionchon, Ann. de chim. et de phys. **11.** p. 269. 1887.

	zwischen	
Für $PbSO_4$	20—50° C. (Kopp)	$c = 0{,}0827$
	20—99° C. (Regnault)	$c = 0{,}08723$
„ $BaSO_4$	18—48° C. (Kopp)	$c = 0{,}108$
	10—98° C. (Regnault)	$c = 0{,}1128$.

Es ergibt sich, dass auch der von H. Kopp[1]) aufgestellte Satz: „Die Molecularwärme einer Verbindung ist gleich der Summa der Atomwärmen der Bestandtheile", nur angenähert gilt, dass sogar dann nicht an demselben festgehalten werden kann, wenn man die Veränderung der Atomwärmen berücksichtigt.

Die Wärmemenge, die wir experimentell als die specifische Wärme eines Körpers bestimmen, setzt sich nach Clausius[2]) zusammen: 1) aus der „wahren Wärmecapacität", d. h. der zur Temperaturerhöhung nöthigen Wärmemenge, 2) der zur Vermehrung der „Disgregation" oder „inneren Arbeit" und 3) der zur Leistung der äusseren Arbeit (Ausdehnung) verwendeten Wärmemenge. Für feste Körper ist bekanntlich die äussere Arbeit zu vernachlässigen, da alle Ausdehnungscoëfficienten, die man bis jetzt bestimmte, so klein sind, dass man mit jener Vernachlässigung immer noch innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler bleibt. Betrachtet man mit Clausius die „wahre Wärmecapacität" als constant, so kommt der beobachtete Zuwachs der specifischen Wärme lediglich auf Rechnung der „inneren Arbeit", die einerseits in einer Vermehrung der lebendigen Kraft der Molecüle, andererseits in einer Lockerung der Bestandtheile des Molecüls, als eine Einwirkung auf den chemischen Zustand derselben besteht.

Für die Gase wird gewöhnlich die specifische Wärme bei constantem Volumen als die „wahre Wärmecapacität" und als constant betrachtet. Die Versuche von Regnault[3]) und Hrn. E. Wiedemann[4]) haben ergeben, dass sich die specifische Wärme bei constantem Druck der gasförmigen Verbindungen mit der Temperatur verändert. Da man für diese Körper die „innere Arbeit" als sehr klein annimmt, so hat Naumann[5])

1) H. Kopp, Lieb. Ann. Suppl. **3.** p. 1. 1864.
2) Clausius, Pogg. Ann. **116.** p. 73. 1862.
3) Regnault, l. c.
4) E. Wiedemann, Wied. Ann. **2.** p. 195. 1877.
5) Naumann, Lieb. Ann. **162.** 1872.

sich veranlasst gesehen, den Clausius'schen Satz von der Constanz der „wahren Wärmecapacität“ fallen zu lassen. Dagegen hat Horstmann[1]) darauf hingewiesen, dass die innere Arbeit bei den Gasen doch nicht so ganz vernachlässigt werden dürfe, da ja auch hier noch eine Lockerung der chemischen Zusammensetzung der Molecüle stattfinde, dass also der Clausius'sche Satz als zu Recht bestehend angesehen werden könne.

Bei den Flüssigkeiten ist die äussere Arbeit auch noch ziemlich gering, während die „innere Arbeit“ wohl bedeutend grösser, als bei festen Körpern ist. De Heen[2]) bestimmte die specifische Wärme einer ganzen Anzahl von flüssigen organischen Verbindungen und versuchte eine Trennung der „inneren Arbeit“ von der wahren Wärmecapacität. Er gelangt zu dem Satze: „Die „innere Arbeit“ ist für die Glieder einer homologen Reihe constant“, indem er als „innere Arbeit“ die Differenz zwischen der beobachteten und der theoretischen Molecularwärme ansieht. Die letztere erhält er durch Multiplication der Anzahl der in der Verbindung enthaltenen Atome mit 2,4, der mittleren Atomwärme. R. Schiff[3]) zeigt unter Bezugnahme auf seine eigenen Beobachtungen, dass der von De Heen aufgestellte Satz selbst dann unrichtig ist, wenn man die specifische Wärme einer Verbindung als constant ansieht. Zieht man aber in Betracht, dass dieselbe eine Function der Temperatur ist, so ergibt sich die Unrichtigkeit jenes Gesetzes sofort.

In derselben Richtung sucht v. Reis[4]) die moleculare Arbeit einer Verbindung zu berechnen. Nach R. Schiff[5]) sollen die von ihm erhaltenen Zahlen ungenau sein. Uebrigens dürfte die in der De Heen'schen Weise berechnete „innere Arbeit“ zur Vergleichung der physikalischen Eigenschaften chemisch ähnlicher Körper weniger geeignet sein, als die von R. Schiff[6]) als Vergleichsobject aufgenommenen Aenderungs-

1) Horstmann, Berl. Ber. **2.** 1869.
2) De Heen, Physique comparée. Bruxelles 1883.
3) R. Schiff, Lieb. Ann. **234.** p. 300. 1886.
4) v. Reis, Wied. Ann. **13.** p. 447. 1881.
5) R. Schiff, l. c.
6) R. Schiff, l. c.

coëfficienten der specifischen Wärme. Hr. Schiff fand, dass die einer homologen Reihe angehörigen Verbindungen den gleichen Aenderungscoëfficienten der specifischen Wärme haben, dass sich also, als Function der Temperatur, die specifischen Wärmen der Glieder einer solchen Reihe als parallele Gerade darstellen lassen, die unter Umständen, wie bei den Fettsäureestern, in eine Gerade zusammenfallen.

In einer neueren Arbeit beschäftigt sich De Heen [1]) damit, auch für feste organische Verbindungen die „moleculare Arbeit" in seiner Weise zu berechnen, doch gelangt er nicht zu so einfachen Gesetzen, wie bei den Flüssigkeiten. Trotzdem er für einige Substanzen die specifische Wärme bei verschiedenen Temperaturen bestimmte und dieselbe als mit der Temperatur wachsend fand, glaubt er, jene „moleculare Arbeit" als Constante ansehen zu dürfen. Ausser dieser De Heen'schen Arbeit ist mir nur noch eine solche von A. Battelli [2]) bekannt, in welcher die Bestimmung der specifischen Wärmen fester organischer Körper bei verschiedenen Temperaturen vorgenommen wird. Battelli bestimmt die specifische Wärme von Paraffin, Naphtalin u. s. w. und findet ein Wachsen derselben mit der Temperatur; doch ist die Aenderung für die verschiedenen Substanzen verschieden gross.

Im Folgenden werde ich die Resultate meiner Arbeit darlegen, zu der ich von Hrn. Prof. E. Wiedemann angeregt wurde, und die sich auf mehrere Körper aus der Oxalsäurereihe und einige beliebig gewählte Substanzen erstreckt.

Zur Bestimmung der specifischen Wärmen diente das Bunsen'sche Eiscalorimeter in der von Schuller und Wartha [3]) angegebenen Aufstellungsweise; nur wurde die beim Schmelzen des Eises eingesogene Quecksilbermenge nicht durch Wägung, wie diese Physiker es angeben, bestimmt, sondern, wegen des bequemeren Experimentirens, durch die Verschiebung des Quecksilberfadens in einem engen Scalenrohre gemessen. Dasselbe war durch einen Schliff in den engen Schenkel des Calorimeters

1) De Heen, Bull. de l'acad. roy. belg. **5.** 1883.

2) A. Battelli, Atti del R. Istituto veneto di scienze, lettere ed arti. (6) **3.** 1885.

3) Schuller u. Wartha, Wied. Ann. **2.** p. 359. 1877.

eingesetzt, welcher die in Fig. 1 gezeichnete Gestalt hatte. Er war mit einem seitlichen Ansatz versehen, der oben in ein weites, Quecksilber enthaltendes Gefäss auslief. Die Verbindung zwischen diesem Gefäss und dem Scalenrohre konnte durch Umdrehen des Hahnes *h* unterbrochen werden. Durch Oeffnen dieses Hahnes wurde nach jedem Versuch der Quecksilberfaden im Scalenrohr beliebig eingestellt.

Dieser oberste Theil des Apparates war bis gegen den Hahn hin mit Eis und Filz umgeben, um den Einfluss der äusseren Temperaturschwankungen möglichst aufzuheben.

Auf das Scalenrohr war eine Theilung in Millimetern eingeätzt. Dasselbe war sorgfältig calibrirt und hatte unter Zugrundelegung der Bunsen'schen Zahlen[1]) für die Schmelzwärme des Eises einen Reductionsfactor = 0,15957, d. h. einer Verschiebung des Quecksilberfadens um einen Scalentheil entsprach eine abgegebene Wärmemenge von 0,15957 Cal. Durch einen hinter die Scala gehaltenen Spiegel wurde beim Ablesen die Parallaxe vermieden.

Um den Eiscylinder im Innern des Apparates (dessen weiterer Schenkel einen grössten Durchmesser von ca. 6 cm und eine Höhe von etwa 2 dm hatte) zu erzeugen, füllte ich das Proberöhrchen desselben (das ca. 15 mm innere Weite hatte und etwa 14 cm weit in das Wasser, bez. Eis des Calorimeters ragte) mit einer aus 1 Theil Schnee und 1 Theil Kochsalz bestehenden Kältemischung, während der ganze Apparat wie gewöhnlich aufgestellt und von Eis umgeben war. Ich fand diese Methode in Ermangelung eines Trommelgebläses als ganz zweckmässig und erhielt nach etwa einer Stunde, während deren die Kältemischung selbstverständlich öfters erneuert wurde, einen Eiskern, der für 25 bis 30 Versuche ausreichte. Zuerst bildeten sich um das Röhrchen herum Eisnadeln; später wurde das Eis compact und klar, doch war der ganze Eiskern mit einem Netze feiner Haarspalten durchzogen, die um so grösser wurden, je länger der Apparat im Gebrauch war. Nachdem die Kältemischung aus dem Proberöhrchen entfernt war, und der Apparat ca. 24 Stunden von Eis umgeben in Ruhe gestanden hatte, war

1) Bunsen, Pogg. Ann. **141.** p. 1. 1870.

die Verschiebung des Quecksilbers im Scalenrohr eine minimale geworden. Ein absolutes Stillstehen des Quecksilberfadens ist bekanntlich deshalb nicht zu erreichen, weil das im Apparate gebildete und das denselben umgebende Eis unter verschiedenen Drucken stehen und deshalb verschiedene Schmelztemperaturen haben. Die dadurch eintretende freiwillige Verschiebung durfte höchstens 3 Scalentheile pro Stunde betragen, wenn der Apparat benutzt werden sollte, damit die entsprechende Correctur, im Vergleich zum ganzen Rückgang des Quecksilbers, klein genug war, um innerhalb der Beobachtungsfehler zu bleiben.

Das Proberöhrchen wurde, sobald die Kältemischung daraus entfernt war, mit Wasser von nahe 0° C. ausgespült und sorgfältig mit Filtrirpapier ausgetrocknet. Alle Physiker, die bisher mit dem Apparate gearbeitet haben, haben auf den Boden dieses Röhrchens Wasser gegossen, einmal um dadurch den dasselbe umgebenden Eiskern etwas abzuschmelzen und zwischen dem Glase und dem Eise eine Schicht Wasser zu erzeugen und so eventuelle Spannungen im Eis, die auf die Genauigkeit der Versuche nachtheilig wären, aufzuheben; dann jedenfalls in der Absicht, nachtheilige Luftströmungen im Reagirglas zu vermeiden. Anfangs verfuhr ich ebenso, stiess aber bald auf grosse Schwierigkeiten; denn einerseits sind Glasfläschchen, die zum Aufnehmen der zu untersuchenden Körper dienten, und welche auf eine höhere Temperatur gebracht waren, regelmässig zersprungen, sobald sie mit dem Wasser in Berührung kamen, und andererseits konnten nichtverlöthete Silberfläschchen, in welche die Substanzen eingeschlossen waren, nicht wasserdicht verschlossen werden. Ich habe deshalb jenes Wasser aus dem Röhrchen entfernt. Sobald die erwärmten Körper hineingefallen waren, verschloss ich dasselbe mit einem leichtschliessenden Korkstöpsel und habe dadurch eventuelle Strömungen der Luft im Proberöhrchen so gut als möglich vermieden, während ich das Anliegen des Eises an das Glas bereits durch das Ausspülen desselben beseitigt habe. Darauf, dass keine Fehler durch diese Anordnung entstanden, komme ich weiter unten zurück.

Zum Erhitzen der Körper bediente ich mich grösstentheils eines Apparates, wie ihn Fig. 2 und 3 im Durchschnitt

darstellen. Derselbe ist einem von Henrichsen[1]) angegebenen nachgebildet, nur ist er etwas einfacher. *A* (Fig. 2) ist ein kupfernes Gefäss, das bis etwa *nn* mit einer Flüssigkeit gefüllt ist. Die aus der erhitzten Flüssigkeit entwickelten Dämpfe circuliren zwischen den Wänden eines doppelwandigen Cylinders *C*, der direct auf *A* aufgelöthet ist, und entweichen durch das Rohr *R* in eine Vorlage, um sich dort zu condensiren. In den Cylinder *C* konnte von oben ein Rohr *B* (Fig. 3) eingeschoben werden. Der Boden *b* desselben kann durch Drehen an dem Drahte *d* beiseite geschoben werden. Gleichzeitig wird dabei einer Platte *p*, die um ein Charnier drehbar ist, und auf welche die zu erwärmenden Körper gestellt werden, die Stütze genommen, sodass sie herabfällt, und die Körper ungehindert die Röhre *B* verlassen können. Letztere ist oben durch einen Kork verschlossen, durch welchen ein Thermometer *t* gesteckt ist, dessen Kugel sich nahe der Platte *p* befindet. — Zieht man, nachdem die Temperatur, die dieses Thermometer anzeigt, etwa $^1/_2$ Stunde constant ist, die Röhre *B* mittelst eines Handgriffes aus dem Cylinder *C*, bringt sie über das Calorimeter, dreht den Boden beiseite, so kann der in der Röhre erwärmte Körper ohne nennenswerthen Wärmeverlust in das Calorimeter gelangen. Dies war bei meinen Versuchen um so mehr der Fall, als der Erhitzungsapparat nahe am Calorimeter stand und die Ueberführung nur 3 bis 5 Secunden in Anspruch nahm. — Als verdampfende Flüssigkeiten benutzte ich bei diesem Apparate Alkohol, Wasser und Terpentinöl und erhielt dadurch Temperaturen von 75, 94 und 150° C. — Temperaturen von ca. 50° und solche zwischen 95 und 150° erhielt ich, indem ich solche Röhren, wie *B*, in einen doppelwandigen, blos Luft enthaltenden Kasten aus Kupferblech steckte. Derselbe war mit einem Gasregulator versehen und wurde direct durch Gasflammen erwärmt. Während bei dem vorher beschriebenen Apparat die Temperatur nach kurzer Zeit ganz constant wurde, traten hier im Laufe $^1/_2$ Stunde Schwankungen bis zu $^2/_3{}^0$ bei den höheren Temperaturen ein; bei den Temperaturen um 50° waren dieselben kaum halb so gross, sodass sie auf die Versuchsergebnisse ohne wesentlichen Einfluss sein dürften.

1) Henrichsen, Wied. Ann. 8. p. 83 1879.

Die benutzten in $^1/_5{}^0$ getheilten Thermometer waren genau calibrirt und mit dem Luftthermometer verglichen. Bei den Temperaturen T^0 des Luftthermometers zeigte mein Vergleichsthermometer t^0 C. bei b mm Barometerstand.

b	T	t^0 C.
744,85	157,43	157,90
735,11	156,82	157,30
744,96	99,42	99,45
734,5	99,02	99,10
734,7	77,26	76,90

Mit dem hier untersuchten Instrument waren die übrigen Thermometer genau verglichen, und die abgelesenen Temperaturen wurden sofort auf das Luftthermometer bezogen. Die in den folgenden Tabellen angegebenen Temperaturen beziehen sich also auf das Luftthermometer. Die als „reducirt" bezeichneten Rückgänge des Quecksilberfadens im Scalenrohr des Calorimeters wurden unter der Annahme aus den beobachteten, mit Berücksichtigung der freiwilligen Verschiebung und der Calibrirungstabelle corrigirten Rückgängen berechnet, dass die specifische Wärme von Fläschchen + Substanz innerhalb des kleinen Temperaturintervalles von höchstens 2° C. constant sei.

Um nun zuerst zu sehen, von welchem Einflusse das Weglassen des Wassers aus dem Proberöhrchen auf die Genauigkeit der Versuche sein könnte, stellte ich mit zwei Silberstückchen im Gewichte von 3,719 g und 7,244 g eine Reihe von Beobachtungen an, während einmal Wasser, das andere mal nur Luft in dem Röhrchen war. Ich erhielt folgende Rückgänge des Quecksilberfadens:

A. Wasser in dem Röhrchen:

Stückchen I. 3,719 g.				Stückchen II. 7,244 g.			
Temp.	Rückgang	reducirt		Temp.	Rückgang	reducirt	
93,8	124,83	125,10	94° C.	93,7	242,29	244,07	94° C.
94,0	124,74	124,74		94,2	243,90	243,39	
94,1	125,15	125,02		93,8	243,31	243,83	
	Mittel	124,95			Mittel	243,43	

B. Nur Luft in dem Röhrchen:

Stückchen I.				Stückchen II.			
Temp.	Rückgang	reducirt		Temp.	Rückgang	reducirt	
93,9	124,92	125,05	94 ° C.	93,8	242,34	242,86	94 ° C.
94,1	125,60	125,47		94,2	243,52	243,00	
94,0	124,72	124,72		94,4	244,55	243,51	
	Mittel	125,08			Mittel	243,12	

Man sieht, dass die hier auftretenden Differenzen so klein sind, dass man wohl annehmen kann, in beiden Fällen sei dieselbe Genauigkeit zu erreichen. Da die von mir untersuchten Substanzen meist pulverförmig waren und daher nur langsam ihre Wärme abgaben, so füllte ich zur weiteren Controle ein Silberfläschchen mit Pulver von $CaCO_3$, verlöthete dasselbe und machte unter denselben Verhältnissen wie oben einige Versuche, bei denen sich folgende Rückgänge ergaben:

A. (mit Wasser)				B. (mit Luft)			
Temp.	Rückgang	reducirt		Temp.	Rückgang	reducirt	
93,8	306,2	306,8	94 ° C.	93,9	307,0	307,3	94 ° C.
94,1	308,3	308,0		94,4	308,9	307,6	
	Mittel	307,4			Mittel	307,5	

Auch hier ist die Differenz zwischen den auf beide Weisen erhaltenen Zahlen verschwindend. Die vom Boden des Proberöhrchens aufsteigende erwärmte Luft gibt eben beim Aufsteigen bereits ihre Wärme an das das Röhrchen umgebende Eis ab und verhindert so, dass von aussen Luft in den Raum eindringen kann. Ein Unterschied zwischen beiden Methoden macht sich höchstens insofern geltend, als sich der Wärmeausgleich rascher vollzieht, wenn Wasser in dem Röhrchen ist.

Um einen Vergleich meiner Zahlen mit anderen Bestimmungen anstellen zu können, habe ich die specifische Wärme des chemisch reinen Silbers für verschiedene Temperaturen bestimmt. Ich benutzte dazu das bereits verwendete Silberstückchen II = 7,244 g und erhielt folgende Resultate:

Temp.	Rückgang	reducirt		Temp.	Rückgang	reducirt	
50,1	128,1	127,9	50 ° C.	94,5	244,4	243,1	94 ° C.
49,6	126,7	127,7		93,7	242,8	243,6	
49,5	125,9	127,2		94,2	243,7	243,2	
	Mittel	127,6			Mittel	243,3	
		c_{50} [1] = 0,05621				c_{94} = 0,05702	

1) c_{50} bedeutet: mittlere specifische Wärme zwischen 0 und 50 °.

Temp.	Rückgang	reducirt	
149,8	394,3	394,8	150° C.
150,1	395,2	394,9	
150,3	396,2	395,4	
		Mittel 395,0	$c_{150} = 0{,}05800$

Aus meinen Versuchen resultirt also die specifische Wärme des Silbers:

zwischen 0 und 50° $c_{50} = 0{,}05621$
0 „ 94° $c_{94} = 0{,}05702$
0 „ 150° $c_{150} = 0{,}05800$

und daraus der Aenderungscoëfficient = 0,000 017 9, sodass die wahre specifische Wärme dieses Metalls durch folgende Gleichung ausgedrückt wäre:

$$K_t = 0{,}05532 + 0{,}000\,035\,8\,t.$$

Aus den vorher mitgetheilten Versuchen würde sich die mittlere specifische Wärme c_{94} ergeben wie folgt:

Stückchen I. A. $c_{94} = 0{,}05702$
B. $c_{94} = 0{,}05709$
„ II. A. $c_{94} = 0{,}05704$
B. $c_{94} = 0{,}05696$
} Mittel $c_{94} = 0{,}05703$.

Byström[1]) findet für die mittlere specifische Wärme des Silbers:

$$c_{50} = 0{,}05715, \quad c_{100} = 0{,}05749, \quad c_{150} = 0{,}05800.$$

Mit diesen Zahlen stimmen die meinigen nicht gerade schlecht überein; doch findet Byström den Aenderungscoëfficienten etwa halb so gross, als ich.

Einen noch viel kleineren Aenderungscoëfficienten gibt neuerdings Pionchon[2]) an. Derselbe bestimmte die specifische Wärme des Silbers innerhalb der sehr weiten Temperaturgrenzen 400 bis 907° C. und gibt für die wahre specifische Wärme die Formel:

$$K_t = 0{,}05758 + 0{,}000\,008\,8\,t + 0{,}000\,000\,018\,t^2$$
(von $t = 0$ bis $t = 907°$ C.).

Berücksichtigt man, dass die genaue Messung so hoher Temperaturen grosse Schwierigkeiten hat, und Pionchon's Beobachtungen doch zunächst Werthe für diese hohen Tempe-

1) Byström, Fortschritte der Physik für 1860. p. 369.
2) Pionchon, Ann. de chim. et de phys. **11.** p. 283. 1887.

raturen liefern, so ist es nicht unwahrscheinlich, dass Pionchon die specifische Wärme des Silbers etwas zu gross findet. In der That ist der Pionchon angegebene Werth der grösste von allen bisher von verschiedenen Physikern mitgetheilten.[1]) Dulong und Petit haben für die specifische Wärme des Silbers folgende Gleichung aufgestellt:

$$K_t = 0{,}0533 + 0{,}000\,052\,t \quad (t = 0 \text{ bis } t = 300).$$

Sie finden also einen bedeutend höheren Aenderungscoëfficienten als ich. Es ist klar, dass eine kleine Aenderung der specifischen Wärme, die selbst noch innerhalb der Beobachtungsfehler liegen kann, eine ziemlich grosse Aenderung jenes Coëfficienten zur Folge hat, besonders wenn derselbe so klein ist, wie in dem besprochenen Falle. Bedeutend grösser, fast 100 mal so gross ist jener Coëfficient bei den untersuchten organischen Substanzen, für die auch die specifische Wärme selbst einen viel grösseren Werth hat, als für das Silber. Wenn also auch meine Bestimmungen für dieses Element, da sie doch innerhalb enger Temperaturgrenzen ausgeführt wurden, an Genauigkeit hinter anderen zurückstehen sollten, so ist das doch nicht soviel, dass die für die organischen Körper erhaltenen Zahlen in Mitleidenschaft gezogen würden.

Diese Körper, die meist pulverförmig waren, wurden in kleine Fläschchen (12 mm Durchmesser, ca. 20 mm Höhe) aus dünnem Silberblech eingeschlossen, die mit einem einfachen Deckel, ebenfalls aus Silberblech, geschlossen wurden. Ihre Gewichte und Scalenausschläge sind in folgender Tabelle angegeben:

Fläschchen	Gew. in g	Rückgang bei		
		50°	94°	150°
0	2,972	58,7	109,0	173,1
I	3,630	68,9	130,4	208,7
II	4,060	76,4	145,5	233,4
III	3,381	67,2	125,3	199,3

1) Eine kürzlich von A. Naccari, Atti della R. Accad. delle Scienze di Torino. **23.** 1887, aufgestellte Gleichung gibt die wahre specifische Wärme des Silbers $K_t = 0{,}054\,984 + 21{,}412 \cdot 10^{-6} \cdot (t - 23)$, also auch kleiner als Pionchon's Formel und mit einem höheren Aenderungscoëfficienten.

Die Scalenausschläge sind das Mittel aus je drei voneinander unabhängigen Beobachtungen, welche nicht über $^1/_2\,^0/_0$ untereinander differirten. Für andere als die oben angegebenen Temperaturen wurden die durch die Fläschchen verursachten Rückgänge durch lineare Interpolation aus den beobachteten gefunden.

Das Verlöthen dieser Fläschchen habe ich unterlassen; denn ich fürchtete, dass die Substanzen bei der hohen Temperatur angegriffen und zersetzt würden, und dass ich ausserdem durch das Loth eine Fehlerquelle erhielte. Deshalb durfte ich auch in das Proberöhrchen kein Wasser geben, da dieses in die Fläschchen eingedrungen wäre und die Substanzen aufgelöst hätte (s. o.).

Die untersuchten Körper (theils von Dr. Schuchardt-Görlitz bezogen, theils durch Vermittelung des Hrn. Dr. Schunck im chemischen Laboratorium der kgl. technischen Hochschule in München dargestellt) wurden durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt und bei entsprechenden Temperaturen getrocknet Mit dem Reinigungsprocess wurde so lange fortgefahren, bis sich constante (kleinste) Rückgänge ergaben. So erhielt ich für bereits mehrmals umkrystallisirte Oxalsäure folgende Scalenausschläge:

Oxalsäure + Fläschchen 0.

Temp.	93,8	93,5	94,1 °
Rückgang	402,5	394,3	393,4

Nach einmaligem weiteren Umkrystallisiren:

Temp.	93,9	94,0	93,8 °
Rückgang	386,2	382,3	381,3

Nach abermaligem Umkrystallisiren endlich:

Temp.	93,8	93,9	94,1 °
Rückgang	381,0	380,7	381,4

Diese nahezu gleichen Werthe habe ich als definitiv angesehen.

Ich lasse nun meine Beobachtungen der Reihe nach folgen. Die angegebenen Schmelzpunkte sind die von mir selbst beobachteten.

I. Oxalsäure, $\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}$; 1,240 g.

Schmelzpunkt 184,3°; sublimirt stark von 125° an.

Temp. °C.	beob. Rückgang	reducirt	
49,9	189,3	189,7	50 °C.
49,6	187,7	189,2	
50,1	189,1	188,7	
	Mittel	189,2	
	Fläschchen 0	58,7	
	Oxalsäure	130,5	
		$c_{50} = 0{,}3359$	

Temp. °C.	beob. Rückgang	reducirt	
75,1	295,8	295,4	75 °C.
75,0	295,6	295,6	
75,2	296,8	296,0	
	Mittel	295,7	
	Fläschchen 0	87,3	
	Oxalsäure	208,4	
		$c_{75} = 0{,}3575$	

Temp. °C.	beob. Rückgang	reducirt	
93,8	381,0	381,8	94 °C.
93,9	380,7	381,1	
94,1	381,4	381,0	
	Mittel	381,3	
	Fläschchen 0	109,0	
	Oxalsäure	272,3	$c_{94} = 0{,}3728$.

II. Malonsäure, $\begin{matrix}COOH\\CH_2\\COOH\end{matrix}$; 1,015 g.

Schmelzpunkt 130,3°; zersetzt sich.

Temp. °C.	beob. Rückgang	reducirt	
49,8	165,9	166,6	50 °C.
51,9	172,8	166,5	
50,6	168,5	166,5	
	Mittel	166,5	
	Fläschchen II	76,4	
	Malonsäure	90,1	
		$c_{50} = 0{,}2832$	

Temp. °C.	beob. Rückgang	reducirt	
94,5	334,2	332,4	94 °C.
94,3	334,2	333,1	
93,9	332,1	332,5	
	Mittel	332,7	
	Fläschchen II	145,5	
	Malonsäure	187,2	
		$c_{94} = 0{,}3131$	

Temp. °C.	beob. Rückgang	reducirt	
111,4	404,0	402,6	111 ° C.
111,6	405,3	403,1	
111,7	404,3	401,8	
	Mittel	402,5	
	Fläschchen II	172,2	
	Malonsäure	230,3	$c_{111} = 0{,}326$

III. Bernsteinsäure, $\begin{matrix}COOH\\|\\CH_2\\|\\CH_2\\|\\COOH\end{matrix}$; 0,642 g.

Schmelzpunkt 183°; sublimirt ein wenig.

Temp. ° C.	beob. Rückgang	reducirt	
50,2	125,7	125,2	50 ° C.
49,8	124,6	125,1	
49,7	125,4	126,2	
		Mittel 125,5	
		Fläschchen III 67,2	
		Bernsteinsäure 58,3	
		$c_{50} = 0{,}2898$	

Temp. ° C.	beob. Rückgang	reducirt	
93,8	248,0	248,5	94 ° C.
93,9	248,3	248,6	
94,2	248,4	247,9	
		Mittel 248,3	
		Fläschchen III 125,3	
		Bernsteinsäure 123,0	
		$c_{94} = 0{,}3252$	

Temp. ° C.	beob. Rückgang	reducirt	
150,1	420,0	419,7	150 ° C.
150,0	420,1	420,1	
149,8	418,3	418,9	
		Mittel 419,6	
		Fläschchen III 199,3	
		Bernsteinsäure 220,3	$c_{150} = 0{,}3650.$

IV. Isobernsteinsäure, $\begin{matrix}COOH\\|\\CH_2\\|\\COO(CH_3)\end{matrix}$; 1,129 g.

Schmelzpunkt 130°; zersetzt sich.

Temp. ° C.	beob. Rückgang	reducirt	
50,9	198,6	195,1	50 ° C.
50,2	197,2	196,4	
50,3	196,8	195,6	
		Mittel 195,7	
		Fläschchen II 76,4	
		Isobernsteinsäure 119,3	
		$c_{50} = 0{,}3372$	

Temp. ° C.	beob. Rückgang	reducirt	
75,0	301,2	301,2	75 ° C.
75,0	302,0	302,0	
75,2	303,1	302,3	
		Mittel 301,8	
		Fläschchen II 116,1	
		Isobernsteinsäure 185,7	
		$c_{75} = 0{,}3500$	

Temp. ° C.	beob. Rückgang	reducirt	
94,3	388,8	387,6	94 ° C.
94,5	389,0	386,9	
94,1	387,9	387,5	
		Mittel 387,3	
		Fläschchen II 145,5	
		Isobernsteinsäure 241,8	$c_{94} = 0{,}3636.$

V. Glutarsäure, $\begin{matrix}COOH\\|\\CH_2\\|\\CH_2\\|\\CH_2\\|\\COOH\end{matrix}$; 0,925 g.

Schmelzpunkt 97,5°; schmilzt unzersetzt.

Temp. ° C.	beob. Rückgang	reducirt	
50,6	160,8	158,9	50 ° C.
50,3	159,3	158,3	
50,0	157,4	157,4	
	Mittel	158,2	
	Fläschchen I	68,9	
	Glutarsäure	89,3	
		$c_{50} = 0,3081$	

Temp. ° C.	beob. Rückgang	reducirt	
75,0	243,6	243,6	75 ° C.
75,1	243,7	243,4	
75,1	242,9	242,6	
	Mittel	243,2	
	Fläschchen I	103,8	
	Glutarsäure	139,4	
		$c_{75} = 0,3207$	

Temp. ° C.	beob. Rückgang	reducirt	
93,8	318,7	319,4	94 ° C.
94,0	319,3	319,3	
94,3	319,4	318,4	
	Mittel	319,0	
	Fläschchen I	130,4	
	Glutarsäure	188,6	$c_{94} = 0,3461$

Temp. ° C.	Gew. in g	beob. Rückgang	Fläschchen I	Glutarsäure	reducirt	
99,3	0,905	545,7	137,4	408,3	406,0	99,3 °
99,3	0,889	541,1		403,7	408,7	0,900 g
			Glutarsäure Mittel		407,4	$c_{99,3} = 0,7285$
130,5	0,741	638,6	181,4	457,2	428,6	130 °
129,6	0,685	596,9	180,2	416,7	427,1	0,700 g
			Glutarsäure Mittel		427,9	$c_{130} = 0,7503$.

VI. Brenzweinsäure, $\begin{matrix}COOH\\|\\CH(CH_3)\\|\\CH_2\\|\\COOH\end{matrix}$; 0,928 g.

Schmelzpunkt 112°.

Temp. ° C.	beob. Rückgang	reducirt	
50,0	166,0	166,0	50 ° C.
50,5	168,6	166,9	
50,8	169,7	166,7	
	Mittel	166,5	
	Fläschchen II	76,4	
	Brenzweinsäure	90,1	
		$c_{50} = 0,3098$	

Temp. ° C.	beob. Rückgang	reducirt	
75,1	257,9	257,6	75 ° C.
75,0	258,4	258,4	
75,2	258,9	258,2	
	Mittel	258,1	
	Fläschchen II	115,6	
	Brenzweinsäure	142,5	
		$c_{75} = 0,3267$	

Temp. ° C.	beob. Rückgang	reducirt	
94,0	334,2	334,2	94 ° C.
94,2	335,5	334,8	
93,7	331,9	333,0	
	Mittel	334,0	
	Fläschchen II	145,5	
	Brenzweinsäure	188,5	
		$c_{94} = 0{,}3448$	

Temp. ° C.	beob. Rückgang	reducirt	
105,3	382,6	381,5	105° C.
105,1	381,1	380,7	
	Mittel	381,1	
	Fläschchen II	162,8	
	Brenzweinsäure	218,3	
		$c_{105} = 0{,}3575$	

VII. Dimethylmalonsäure, $C<\begin{matrix}COOH\\CH_3\\CH_3\\COOH\end{matrix}$; 0,974 g.

Schmelzpunkt 117° [1]); zersetzt sich.

Temp. ° C.	beob. Rückgang	reducirt	
49,2	153,3	153,9	50 ° C.
50,6	154,9	153,1	
50,1	152,9	152,6	
	Mittel	153,2	
	Fläschchen 0	58,7	
	Dimethylmalonsäure	94,5	
		$c_{50} = 0{,}3096$	

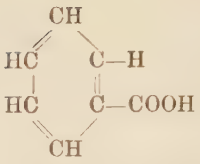
Temp. ° C.	beob. Rückgang	reducirt	
93,9	307,3	307,6	94 ° C.
94,0	309,0	309,0	
94,3	309,4	308,4	
	Mittel	308,3	
	Fläschchen 0	109,0	
	Dimethylmalonsäure	199,3	
		$c_{94} = 0{,}3474$	

VIII. Zucker, $C_{12}H_{22}O_{11}$; 1,343 g.

Temp. ° C.	beob. Rückgang	reducirt	
75,0	191,2	191,2	75 ° C.
75,2	191,8	191,3	
75,3	193,3	192,5	
	Mittel	191,7	
		$c_{75} = 0{,}3037$	
94,2	253,8	253,3	94 ° C.
93,7	251,7	252,5	
	Mittel	252,9	
		$c_{94} = 0{,}3197$	

Temp. ° C.	beob. Rückgang	reducirt	
114,0	320,7	317,9	113° C.
112,2	314,6	316,9	
	Mittel	317,4	
		$c_{113} = 0{,}3337$	
129,5	382,0	383,5	130° C.
129,0	381,3	384,3	
130,1	384,2	384,5	
	Mittel	384,1	
		$c_{130} = 0{,}3511$	

1) Der Schmelzpunkt dieser Substanz ist gewöhnlich = 170° angegeben. Der Darstellungsweise nach kann, wie mir versichert wurde, der untersuchte Körper nur Dimethylmalonsäure sein.

IX. Benzoësäure,  ; 0,417 g.

Schmelzpunkt 120°; schmilzt unzersetzt.

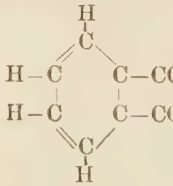
Temp. ° C.	beob. Rückgang	reducirt	
50,3	102,8	102,2	50 ° C.
50,1	103,1	102,9	
49,7	101,8	102,4	
	Mittel	102,5	
	Fläschchen I	68,9	
	Benzoësäure	33,6	
		$c_{50} = 0{,}2571$	

Temp. ° C.	beob. Rückgang	reducirt	
111,0	250,8	248,5	110° C.
110,3	249,0	248,3	
110,2	248,2	247,8	
	Mittel	248,2	
	Fläschchen I	152,8	
	Benzoësäure	95,4	
		$c_{110} = 0{,}3319$	

Temp. ° C.	beob. Rückgang	reducirt	
93,6	206,4	207,3	94 ° C.
93,8	206,6	207,1	
94,2	206,9	206,5	
	Mittel	207,0	
	Fläschchen I	130,4	
	Benzoësäure	76,6	
		$c_{94} = 0{,}3118$	

	Temp. ° C.	beob. Rückgang	reducirt	
flüssig	122,8	334,0	331,8	122° C.
flüssig	122,3	331,4	330,6	
flüssig	121,2	329,0	331,2	
		Mittel	331,2	
		Fläschchen I	169,5	
		Benzoësäure	161,7	
			$c_{122} = 0{,}5072$	

	Temp. ° C.	beob. Rückgang	reducirt	
flüssig	135,0	373,3	376,1	136 ° C.
flüssig	136,4	376,4	375,3	
		Mittel	375,7	
		Fläschchen I	189,1	
		Benzoësäure	186,6	$c_{136} = 0{,}5256$.

X. Orthophtalsäure,  ; 0,795 g.

Schmelzpunkt 178°; zerfällt.

Temp. ° C.	beob. Rückgang	reducirt	
75,1	195,8	195,5	75 ° C.
75,0	195,4	195,4	
74,8	196,1	196,6	
	Mittel	195,8	
	Fläschchen III	100,2	
	Orthophtalsäure	95,6	
		$c_{75} = 0{,}2559$	

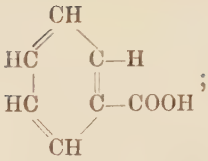
Temp. ° C.	beob. Rückgang	reducirt	
118,6	328,7	329,8	119° C.
119,3	328,9	328,1	
	Mittel	329,0	
	Fläschchen II	159,3	
	Orthophtalsäure	169,7	
		$c_{119} = 0{,}2862$	

Temp. ° C.	beob. Rückgang	reducirt	
150,1	430,9	430,6	150° C.
150,0	430,8	430,8	
150,3	432,2	431,3	
		Mittel 430,9	
		Fläschchen III 199,3	
		Orthophtalsäure 231,6	$c_{150} = 0{,}3099$.

Die grösste Abweichung der vorstehend angegebenen Zahlen beträgt durchschnittlich $^1/_2$ Proc. Zieht man nun in Betracht, dass die Fläschchen allein nahezu die Hälfte des beobachteten Rückganges verursachen und die durch dieselben hervorgebrachten Scalenausschläge als unveränderlich angenommen wurden, so sieht man, dass zunächst die Beobachtungsfehler fast ganz auf Rechnung der Substanz kommen, und dass die erhaltenen Zahlen wenigstens auf 1 Proc. genau sind.

Aus diesen Zahlen geht nun hervor, dass für die untersuchten Körper die specifische Wärme mit der Temperatur stark wächst. Die sich für die entsprechenden Temperaturintervalle ergebenden Aenderungscoëfficienten sind in folgender Tabelle enthalten.

Name der Substanz	Mittlere specifische Wärme zwischen ° C.	c	Aenderungscoëfficient zwischen ° C.	b	Mittel
Oxalsäure	0 und 50°	0,3359	50— 75°	0,000 864	$b = 0{,}000\,835$
	0 „ 75	0,3575	75— 94	0,000 801	
	0 „ 94	0,3728	50— 94	0,000 839	
Malonsäure	0 „ 50	0,2832	50— 94	0,000 680	$b = 0{,}000\,719$
	0 „ 94	0,3131	94—110	0,000 771	
	0 „ 110	0,3262	50—110	0,000 705	
Bernsteinsäure	0 „ 50	0,2898	50— 94	0,000 805	$b = 0{,}000\,759$
	0 „ 94	0,3252	94—150	0,000 711	
	0 „ 150	0,3650	50—150	0,000 762	
Isobernsteinsäure	0 „ 50	0,3372	50— 75	0,000 512	$b = 0{,}000\,609$
	0 „ 75	0,3500	75— 94	0,000 716	
	0 „ 94	0,3636	50— 94	0,000 600	
Glutarsäure, fest	0 „ 50	0,3081	50— 75	0,000 504	$b = 0{,}000\,901$
	0 „ 75	0,3207	75— 94	0,001 337	
	0 „ 94	0,3461	50— 94	0,000 864	
„ flüssig	0 „ 99,3	0,7285	99—130	0,000 710	$b = 0{,}000\,710$
	0 „ 130	0,7503			

IX. Benzoësäure,  ; 0,417 g.

Schmelzpunkt 120°; schmilzt unzersetzt.

Temp. ° C.	beob. Rückgang	reducirt	
50,3	102,8	102,2	50 ° C.
50,1	103,1	102,9	
49,7	101,8	102,4	
	Mittel	102,5	
	Fläschchen I	68,9	
	Benzoësäure	33,6	

$c_{50} = 0{,}2571$

Temp. ° C.	beob. Rückgang	reducirt	
111,0	250,8	248,5	110° C.
110,3	249,0	248,3	
110,2	248,2	247,8	
	Mittel	248,2	
	Fläschchen I	152,8	
	Benzoësäure	95,4	

$c_{110} = 0{,}3319$

Temp. ° C.	beob. Rückgang	reducirt	
93,6	206,4	207,3	94 ° C.
93,8	206,6	207,1	
94,2	206,9	206,5	
	Mittel	207,0	
	Fläschchen I	130,4	
	Benzoësäure	76,6	

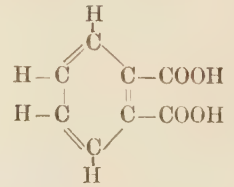
$c_{94} = 0{,}3118$

Temp. ° C.	beob. Rückgang	reducirt	
flüssig 122,8	334,0	331,8	122° C.
flüssig 122,3	331,4	330,6	
flüssig 121,2	329,0	331,2	
	Mittel	331,2	
	Fläschchen I	169,5	
	Benzoësäure	161,7	

$c_{122} = 0{,}5072$

Temp. ° C.	beob. Rückgang	reducirt	
flüssig 135,0	373,3	376,1	136 ° C.
flüssig 136,4	376,4	375,3	
	Mittel	375,7	
	Fläschchen I	189,1	
	Benzoësäure	186,6	

. . . . . $c_{136} = 0{,}5256$.

X. Orthophtalsäure,  ; 0,795 g.

Schmelzpunkt 178°; zerfällt.

Temp. ° C.	beob. Rückgang	reducirt	
75,1	195,8	195,5	75 ° C.
75,0	195,4	195,4	
74,8	196,1	196,6	
	Mittel	195,8	
	Fläschchen III	100,2	
	Orthophtalsäure	95,6	

$c_{75} = 0{,}2559$

Temp. ° C.	beob. Rückgang	reducirt	
118,6	328,7	329,8	119° C.
119,3	328,9	328,1	
	Mittel	329,0	
	Fläschchen II	159,3	
	Orthophtalsäure	169,7	

$c_{119} = 0{,}2862$

Temp. ° C.	beob. Rückgang	reducirt	
150,1	430,9	430,6	150 ° C.
150,0	430,8	430,8	
150,3	432,2	431,3	
		Mittel 430,9	
		Fläschchen III 199,3	
		Orthophtalsäure 231,6	$c_{150} = 0{,}3099.$

Die grösste Abweichung der vorstehend angegebenen Zahlen beträgt durchschnittlich $^1/_2$ Proc. Zieht man nun in Betracht, dass die Fläschchen allein nahezu die Hälfte des beobachteten Rückganges verursachen und die durch dieselben hervorgebrachten Scalenausschläge als unveränderlich angenommen wurden, so sieht man, dass zunächst die Beobachtungsfehler fast ganz auf Rechnung der Substanz kommen, und dass die erhaltenen Zahlen wenigstens auf 1 Proc. genau sind.

Aus diesen Zahlen geht nun hervor, dass für die untersuchten Körper die specifische Wärme mit der Temperatur stark wächst. Die sich für die entsprechenden Temperaturintervalle ergebenden Aenderungscoëfficienten sind in folgender Tabelle enthalten.

Name der Substanz	Mittlere specifische Wärme zwischen ° C.	c	Aenderungscoëfficient zwischen ° C.	b	Mittel
Oxalsäure . . .	0 und 50°	0,3359	50— 75°	0,000 864	$b = 0{,}000\,835$
	0 „ 75	0,3575	75— 94	0,000 801	
	0 „ 94	0,3728	50— 94	0,000 839	
Malonsäure . .	0 „ 50	0,2832	50— 94	0,000 680	$b = 0{,}000\,719$
	0 „ 94	0,3131	94—110	0,000 771	
	0 „ 110	0,3262	50—110	0,000 705	
Bernsteinsäure .	0 „ 50	0,2898	50— 94	0,000 805	$b = 0{,}000\,759$
	0 „ 94	0,3252	94—150	0,000 711	
	0 „ 150	0,3650	50—150	0,000 762	
Isobernsteinsäure	0 „ 50	0,3372	50— 75	0,000 512	$b = 0{,}000\,609$
	0 „ 75	0,3500	75— 94	0,000 716	
	0 „ 94	0,3636	50— 94	0,000 600	
Glutarsäure, fest	0 „ 50	0,3081	50— 75	0,000 504	$b = 0{,}000\,901$
	0 „ 75	0,3207	75— 94	0,001 337	
	0 „ 94	0,3461	50— 94	0,000 864	
„ flüssig	0 „ 99,3	0,7285	99—130	0,000 710	$b = 0{,}000\,710$
	0 „ 130	0,7503			

Name der Substanz	Mittlere specifische Wärme zwischen ° C.	c	Aenderungscoëfficient zwischen ° C.	b	Mittel
Brenzweinsäure .	0 und 50°	0,3098	50— 75°	0,000 676	$b = 0{,}000\,842$
	0 „ 75	0,3267	75 —105	0,001 027	
	0 „ 94	0,3448	50 - 94	0,000 796	
	0 „ 105	0,3575	50—105	0,000 867	
Dimethylmalonsäure	0 „ 50	0,3096	50— 94	0,000 859	$b = 0{,}000\,859$
	0 „ 94	0,3474			
Zucker	0 „ 75	0,3037	75— 94	0,000 842	$b = 0{,}000\,841$
	0 „ 94	0,3197	75—113	0,000 789	
	0 „ 113	0,3337	94— 130	0,000 872	
	0 „ 130	0,3511	75—130	0,000 862	
Benzoësäure, fest	0 „ 50	0,2571	50— 94	0,001 24	$b = 0{,}001\,25$
	0 „ 94	0,3118	94—110	0,001 26	
	0 „ 130	0,3319	50—110	0,001 25	
„ flüssig	0 „ 122	0,5072	122—136	0,001 31	$b = 0{,}001\,31$
	0 „ 136	0,5256			
Orthophtalsäure .	0 „ 75	0,2559	75 —119	0,000 689	$b = 0{,}000\,724$
	0 „ 119	0,2862	119— 150	0,000 764	
	0 „ 150	0,3099	75—150	0,000 720	

Der Aenderungscoëfficient scheint theilweise zuzunehmen, wenn die Temperatur steigt. Da aber eine kleine Aenderung der specifischen Wärme eine ziemlich beträchtliche Aenderung dieses Coëfficienten zur Folge hat (vgl. in vorstehender Tabelle $b_{(50-94)} = 0{,}000\,796$ für Brenzweinsäure und $b_{(50-94)} = 0{,}000\,859$ für Dimethylmalonsäure; für beide Substanzen sind die c_{50} nahezu gleich, während sich die c_{94} um nicht ganz 1 Proc. unterscheiden), und da die Genauigkeit der Zahlen nur 1 Proc. beträgt, so begnüge ich mich, diese erste Annäherung aufzustellen.

In der folgenden Tabelle ist mit Hülfe der angegebenen Aenderungscoëfficienten die wahre specifische Wärme der untersuchten Körper in der Form $K = a + 2bt$ dargestellt. Die unter „berechnet“ angegebenen Werthe sind unter Zugrundelegung des Kopp'schen Satzes (für die Atomwärmen 1,8 für C; 2,3 für H und 4,0 für O) erhalten.

Die in Columne IV enthaltenen Temperaturen sind diejenigen, für welche jene Werthe den aus der Formel (Columne III) berechneten gleich sind.

Name der Substanz	Specifische Wärme		t^0 C.
	berechnet	beobachtet	
Oxalsäure	0,2689	0,2941 + 0,00167 t	−15,1°
Malonsäure	0,2942	0,2473 + 0,00144 t	+32,6
Bernsteinsäure	0,3136	0,2518 + 0,00152 t	+40,7
Isobernsteinsäure . . .	„	0,3067 + 0,00122 t	+ 5,7
Glutarsäure	0,3288	0,2620 + 0,00180 t	+37,1
Brenzweinsäure	„	0,2677 + 0,00168 t	+36,4
Dimethylmalonsäure . .	„	0,2666 + 0,00172 t	+36,2
Zucker	0,3240	0,2387 + 0,00173 t	+49,3
Benzoësäure	0,2820	0,1946 + 0,00250 t	+35,0
Orthophtalsäure	0,2602	0,2016 + 0,00145 t	+40,4
Glutarsäure, flüssig . . .	—	0,6580 + 0,00142 t	—
Benzoësäure, „ . . .	—	0,3474 + 0,00262 t	—

Mit Ausnahme der Oxal- und Isobernsteinsäure gehorchen also diese Körper in dem engen Temperaturintervall 35—50° dem Kopp'schen Satze.

Von den hier untersuchten Körpern hat Kopp[1]) die specifische Wärme des Zuckers und der Bernsteinsäure bestimmt, er findet:

für Zucker $c_{20\ -\ 50} = 0{,}301$, für Bernsteinsäure $c_{20-50} = 0{,}313$,

während sich aus meinen Versuchen:

für Zucker $c_{20-50} = 0{,}2992$, für Bernsteinsäure $c_{20-50} = 0{,}3050$

berechnen. Die Zahlen für Zucker stimmen gut überein, die für Bernsteinsäure differiren um mehr als 3 Proc. De Heen[2]) findet:

für Bernsteinsäure $c_{10\ -60} = 0{,}3075$, $c_{60-92} = 0{,}378$
gegen die Zahlen $c_{10\ -60} = 0{,}3050$, $c_{60-92} = 0{,}3673$,

die aus meinen Beobachtungen resultiren. Auch hier stimmen die beiden ersten Zahlen gut überein (woraus sich der von Kopp angegebene Werth c_{20-50} zu gross ergibt), während die Werthe für die höheren Temperaturen weniger gut zusammentreffen.

Für die der Oxalsäurereihe angehörigen Körper liegen die Aenderungscoëfficienten in einem ziemlich engen Intervall. Unter der Annahme, dass diese Körper den gleichen Aenderungscoëfficienten zeigen, würde dieser 0,00158 (Mittel aus allen) werden.

1) Kopp, Lieb. Ann. Suppl. **3.** 1864.
2) De Heen, Bull. de l'acad. roy. belg. **5.** 1883.

Die beiliegende graphische Darstellung (Fig. 4) der specifischen Wärme in der Oxalsäurereihe zeigt deutlich, dass mit hinreichender Genauigkeit die specifischen Wärmen der dieser Reihe angehörigen Körper durch parallele gerade Linien dargestellt werden können. Nur die Isobernsteinsäure zeigt einen bedeutend geringeren Aenderungscoëfficienten und daher einen viel flacheren Verlauf der Curve. Die gleichzeitige Angabe der Curve für Silber lässt zur Genüge erkennen, dass eine eventuelle Ungenauigkeit, die hier auftritt, auf die Resultate für die organischen Körper ohne Einfluss ist.

Die Bestimmungen zeigen ferner, dass die drei Isomeren: Glutar-, Brenzwein- und Dimethylmalonsäure nahezu die gleiche specifische Wärme haben; während für die ebenfalls isomeren Bernsteinsäure und Isobernsteinsäure die Werthe stark differiren. Die letztere Substanz scheint gleichzeitig mit der Oxalsäure eine gewisse Sonderstellung einzunehmen. Vielleicht erstreckt sich diese in derselben Weise auf die höheren Glieder der Reihe, wie die in Bezug auf die Schmelzpunkte und die Löslichkeit von Henry[1]) angegebenen Unterschiede zwischen paaren und unpaaren Gliedern, d. h. solchen, die die Gruppe CH_2 0, 2, 4 u. s. w. mal oder 1, 3, 5 u. s. w. mal enthalten. Leider konnte ich die höheren Glieder, die zum Theil recht unbeständig sind, nicht erhalten, und war mir deshalb ein näheres Eingehen auf diese Eigenthümlichkeit nicht möglich. Es würde sich wahrscheinlich ergeben, dass die specifischen Wärmen der paaren Glieder höher liegen, als die der unpaaren. (Damit steht auch der von De Heen für krystallisirte Oxalsäure $C_2H_2O_4 + 2H_2O$ zwischen 40 und 90° gefundene Werth $c = 0{,}422$ im Einklang. Nach dem Kopp'schen Satze würde sich $c = 0{,}329$ ergeben.)

Die Aenderungscoëfficienten für Zucker und Orthophtalsäure liegen im gleichen Intervall, wie die für die Körper der Oxalsäurereihe, während sich der für Benzoësäure bedeutend grösser findet. Für diese Substanz scheint auch der Aenderungscoëfficient im flüssigen Zustand derselbe zu sein, wie im festen. Es würde sich also hier ein Analogon zu der von

1) Henry, Compt. rend. **95.** 1886.

Hrn. Prof. E. Wiedemann[1]) gefundenen Gleichheit des Aenderungscoëfficienten für Flüssigkeiten und deren Dämpfe ergeben. Anders verhält sich die Glutarsäure. Hier ist der Aenderungscoëfficient für den flüssigen Zustand verschieden von dem für den festen. Der Grund hiervon ist vielleicht darin zu suchen, dass die Benzoësäure im flüssigen Zustand unverändert bleibt, auch wenn sie weit über den Schmelzpunkt erhitzt wird, während die Glutarsäure bald nach dem Schmelzen stark verdampft und sich dabei zersetzt.[2]) Betrachtet man nun die Zunahme der specifischen Wärme mit steigender Temperatur vor allem als eine Zunahme der Disgregation, so würde sich für die Glutarsäure ergeben, dass die Disgregation im flüssigen Zustand weniger stark zunimmt, als im festen. Allein, da gleichzeitig ein Theil der Substanz zersetzt wird und sich dabei neue Verbindungen bilden, so scheint es möglich, dass bei diesem Zersetzungsprocess Wärme entwickelt wird, die dann zur Vermehrung der Disgregation in den noch nicht zersetzten Molecülen des Körpers verwendet wird, dass also auch für den flüssigen Körper die gleiche Zunahme der Disgregation zu verzeichnen wäre, wie für den festen Körper, wie wir es für Benzoësäure nahezu bestätigt finden.

Aus den gefundenen Gleichungen berechnen sich die mittleren specifischen Wärmen beim Schmelzpunkte für:

Glutarsäure	fest	$c_{97,5} = 0{,}3497$,	flüssig	$c_{97,5} = 0{,}7272$
Benzoësäure	„	$c_{120} = 0{,}3446$,	„	$c_{120} = 0{,}5046$.

Daraus ergibt sich die Schmelzwärme der Glutarsäure $= 0{,}3775 \cdot 97{,}5 = 36{,}8$ Cal., die der Benzoësäure zu $0{,}16 \cdot 120 = 19{,}2$ Cal.

Sucht man nun mit Hülfe der für die specifischen Wärmen gefundenen Functionen die von De Heen als „moleculare Arbeit“ bezeichnete Grösse, so muss diese sich ebenfalls als eine Function der Temperatur ergeben. Man findet:

1) E. Wiedemann, Wied. Ann. 2. p. 195. 1877.

2) Wie aus den mitgetheilten Beobachtungen für flüssige Glutarsäure ersichtlich ist, nahm deren Gewicht mit jedem Versuche ab, was wohl auf ein theilweises Verdampfen schliessen lässt, das auch in der That eintrat. Die Dämpfe hatten einen Geruch wie Essigsäure, woraus ich auf ein Zersetzen der Substanz schloss.

	Moleculare Arbeit
Oxalsäure	$0{,}1503\,t + 7{,}3$ Cal.
Malonsäure	$0{,}1507\,t - 0{,}68$ „
Bernsteinsäure . . .	$0{,}1794\,t - 3{,}9$ „
Brenzweinsäure . . .	$0{,}2218\,t - 5{,}5$ „
Zucker	$0{,}4716\,t - 26{,}4$ „
Benzoësäure	$0{,}3050\,t - 12{,}3$ „
Orthophtalsäure . . .	$0{,}2407\,t - 9{,}8$ „

Wäre nun, wie de Heen glaubt, diese „moleculare Arbeit“ für die Glieder einer homologen Reihe gleich gross, so müsste man (angenommen der für Malonsäure gefundene Werth sei richtig) für Bernsteinsäure finden $0{,}1794\,t - 0.8$. d. h. das Anfangsglied 0,2518 der für die specifische Wärme dieser Substanz erhaltenen Gleichung wäre um $(3{,}9 - 0.8)/118 = 0.0256$ oder 10 Proc. zu klein, was jedoch vollständig ausgeschlossen ist. Die „moleculare Arbeit“ lässt sich aber auch, wie man leicht sieht, für die Oxalsäurereihe nicht als ein Multiplum einer Constanten ausdrücken.

Andererseits würde sich ergeben, dass, während die „moleculare Arbeit“ für Oxalsäure bei ca. -50^{0} C. anfinge, positiv zu werden, dies für Malonsäure bei $+5^{0}$, für Bernsteinsäure erst bei $+25^{0}$ eintreten würde, was gewiss sehr unwahrscheinlich ist. Die von De Heen berechnete Grösse ist eben nicht die „innere Arbeit“, d. h. der zur Vermehrung der Disgregation verwendete Theil der Wärme, die den Körpern zugeführt wird. Die von De Heen als „mittlere Atomwärme“ angenommene Zahl 2,4 ist jedenfalls nicht ganz genau richtig, und es ist klar, dass deshalb für eine Verbindung mit grosser Atomzahl der hierin enthaltene Fehler stark vervielfacht und auf jene „moleculare Arbeit“ übertragen wird. Ausserdem wäre erst festzustellen, ob jedes Kohlenstoffatom, das in eine Verbindung eingeht, auch wirklich mit der Atomwärme 1,8 in dieselbe eintritt; ob nicht Verschiedenheiten auftreten, je nachdem das C-Atom verschieden verkettet ist. Dass solche Verschiedenheiten stattfinden können, glaube ich daraus schliessen zu dürfen, dass isomere Verbindungen theilweise sehr verschiedene specifische Wärmen aufweisen. Jedenfalls ist, bevor man eine Regel für den Zusammenhang zwischen Constitution und specifischer Wärme angeben, oder gar eine Trennung der „inneren

Arbeit“ von der constanten „wahren Wärmecapacität“ vornehmen kann, noch viel Material zu sammeln; man muss noch von einer grossen Reihe fester organischer Körper die specifische Wärme bestimmen, ehe man zur Auffindung des hier waltenden Naturgesetzes gelangen wird.

Zum Schlusse meiner Arbeit sei es mir gestattet, Hrn. Prof. Dr. E. Wiedemann für die vielfache Unterstützung, die er mir während deren Ausführung hat angedeihen lassen, meinen wärmsten Dank auszusprechen. In gleicher Weise bin ich Hrn. Rector Füchtbauer, der mir bereitwilligst einen Arbeitsplatz im chemischen Laboratorium der hiesigen königlichen Realschule zur Verfügung stellte, zu grossem Danke verpflichtet.

Nürnberg, Februar 1888.

Fig. 1.

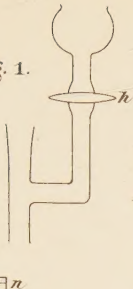


Fig. 2.

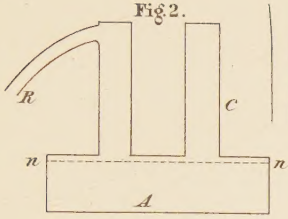
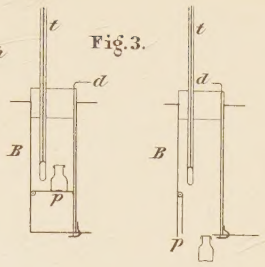
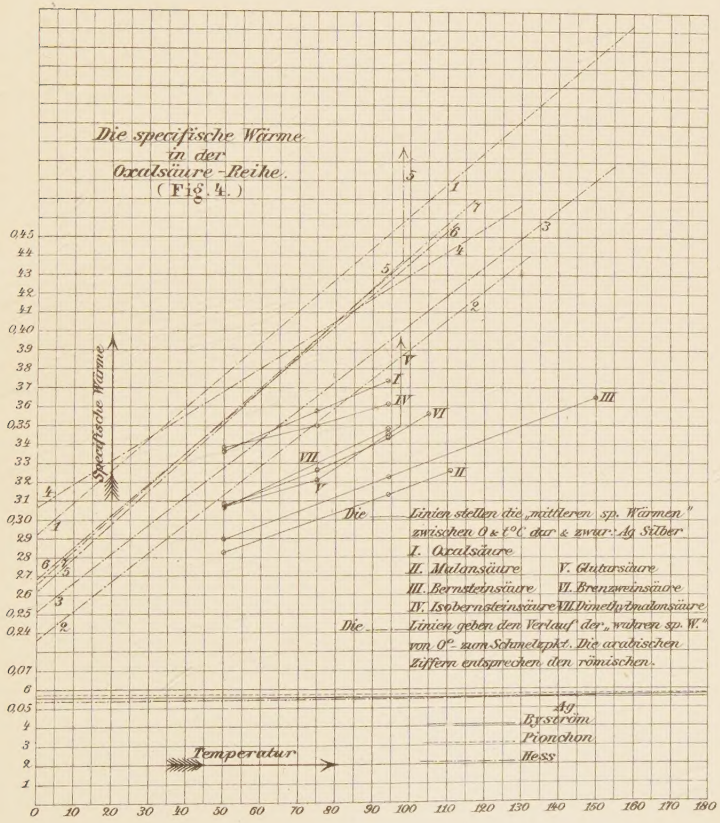



Fig. 3.